

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-231974

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 B
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	D
4/04			4/04	A

審査請求 有 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-53715

(22) 出願日 平成8年(1996)2月19日

(71) 出願人 000228338

日本カーボン株式会社

東京都中央区八丁堀2丁目6番1号

(72) 発明者 市川 宏

神奈川県横浜市栄区庄戸2-5-16

(72) 発明者 横山 昭

神奈川県横浜市磯子区森2-18-9

(72) 発明者 河井隆伸

東京都目黒区祐天寺1-30-9

(54) 【発明の名称】 リチウム電池負極材料用カーボン

(57) 【要約】

【課題】 球状に近く充填性にすぐれ、リチウム電池のペースト調整も容易で安定した性状であり、電池容量も大きく、特にリチウム2次電池用負極材料として好適なカーボンを安価な製造方法で提供する。

【解決手段】 特定の熱膨張率のコークスを平均粒径10 μ m以下にした粉末100重量部に対して光学的に等方性を示すバインダービッチが20～50重量部となるように配合・混捏した組成物を、型込め成形または冷間静水圧成形法により成形体を得て、空気酸化処理を行い、これを最終的に黒鉛化処理して得た人造黒鉛ブロックを、粉砕、整粒した平均粒子径5～30 μ mでかつBET比表面積が8m²/g以下であるリチウム電池負極材料用カーボン。

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱膨張率が $1 \sim 6 \times 10^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であるコークスを平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下にした粉末100重量部に対して光学的に等方性を示すバインダーピッチが20～50重量部となるように配合・混捏した組成物を、型込み成形または冷間静水圧成形法により成形体を得、熱風循環炉で空気酸化処理を行い、これを最終的に黒鉛化処理して得た人造黒鉛ブロックを、粉砕、整粒した平均粒子径 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ でかつBET比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるリチウム電池負極材料用カーボン。

【請求項2】粒子の長径 a と短径 b の比 a/b が $1 \leq a/b \leq 3$ であることを特徴とする請求項1記載のリチウム電池負極材料用カーボン。

【請求項3】偏光顕微鏡下での観察で、非晶質部分が全体の20%以下で、かつ晶質部分のニードル状の部分の割合（以下N率という）が50%以下であるコークスをを用いた請求項1記載のリチウム電池負極材料用カーボン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特にリチウム2次電池用負極材料として有用で、特定の原料、工程により得られるカーボン材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりリチウム2次電池用負極材料として、各種のカーボン材料が使用されている。このカーボン材料としては、天然黒鉛、ガラス状炭素、コークス、メソカーボンマイクロビーズがあるが、次に述べるような問題がある。

【0003】まず天然黒鉛は、結晶性が高く導電性にすぐれているが、天然物であるため灰分含有率が高く、同一産地であっても、鉱床によって性状のバラツキが大きい。このため粒度を合わせただけでは、そのまま使用できず、酸、アルカリ洗浄処理や、高温下での純化処理による精製が必要になる。かかる精製処理のため、素原料が安価でも、全体的にはコスト高になるのは避けられない。

【0004】また形状が偏平であるため、取り扱いが難しく、ペースト調整後の極板（銅箔）へのコーティング性にも問題が残る。さらにコーティングされた面に平行に黒鉛粒子の層が配向し、異方性となり、電池化した後の充放電による電池の体積変化が大きく、安全性に問題が生じる。

【0005】次にガラス状炭素は電解質は特に選ばないが、一般に容量が小さく、製造コストも高い。

【0006】コークスは、電池に使用した場合、容量が小さく最大でも 250 mAh/g 程度しか期待できない。

【0007】メソカーボンマイクロビーズは、現在、主に使用されており、球状で充填性にすぐれ、導電性も高いが、製造プロセス的にコスト高を解決することが困難

である。例えば特開平1-219010号、特開平1-212208号記載のように、ピッチマトリックスからメソカーボンマイクロビーズを分離する際に大量の溶剤を必要とし、熱処理を全て粉体の形態で行うためコスト高となる。

【0008】

【発明の課題】上記のような従来の材料の問題点を解消するために、本発明者は、球状に近く充填性にすぐれ、リチウム電池のペースト調製も容易で安定した性状であり、電池容量も大きく、特にリチウム2次電池負極材料として好適なカーボン材料を安価な製造法で提供するものである。

【0009】

【課題解決の手段】上記の課題を解決するために、本発明者が提案するのは、熱膨張率が $1 \sim 6 \times 10^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であるコークスを平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下にした粉末100重量部に対して光学的に等方性を示すバインダーピッチが20～50重量部となるように配合・混捏した組成物を、型込み成形または冷間静水圧成形法により成形体を得、これを最終的に黒鉛化処理して得た人造黒鉛ブロックを、粉砕、整粒した平均粒子径 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ でかつBET比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるリチウム電池負極材料用カーボンである。

【0010】以下に本発明のカーボン材料およびその製造法につき詳細に説明する。まず、本発明のカーボン材料の原料としては、熱膨張率が $1 \sim 6 \times 10^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であるコークスを平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下にした粉末を使用する。原料のコークスの熱膨張率は、上記の範囲であることが必要で $1 \times 10^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下であると、相対的にニードル状の部分の割合（以下N率という）が高くなり、50%を越えてしまい、黒鉛化処理した後も、天然黒鉛と同様偏平な形状となり、嵩比重が低くなる。

【0011】このため充填性が悪くなり、限られた電池容積の中へ、充填できる量が少なくなり、電池1個あたりの容量を低下させる不都合が生じる。また熱膨張率が $6 \times 10^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ を越えると、形状的には球状に近くなり充填性の面では問題がないが、1グラムあたりの容量が小さくなり好ましくない。また原料コークスは偏光顕微鏡下での観察で非晶質の部分が全体の20%以下であることが必要で、20%を越えると1グラムあたりの容量が小さくなるという問題がある。また晶質部分のN率が50%以下であることが必要で50%を越えると黒鉛化後の粉砕で偏平な形状の粒子が多くなるので好ましくない。

【0012】上記のような原料コークス100重量部に結合剤として、光学的に等方性を示すバインダーピッチを20～50重量部加え、配合・混捏するが、バインダーピッチの量が20重量%以下では原料の割合が多くなりすぎ、良好な成形体を得るのは困難で、仮に得られたとしても、熱処理中に崩壊してしまう問題があり、50

重量部以上では、得られた負極用材料において、非晶質部分の割合が多くなり、容量の低下を生じ好ましくない。

【0013】かかる原料コークスとバインダービッチを配合、混捏した後、成形をするが、この際の成形法は型込成形、冷間静水圧成形法であることが必要である。

【0014】このことは、最終的に得られるカーボンの長径 a と短径 b の比 a/b が $1 \leq a/b \leq 3$ である略球状であるようにするために必要で、もしも横押し成形など異方性の強い方法を用いると、偏平で充填性の悪いものしか得られない。その場合、電池製造時のハンドリング性、ペースト化後のコーティング性に問題が生じ得るとともに、コーティング後、粉体が $X-Y$ 平面方向に異方性のある配列をしてしまうので、充放電時に電池の膨張収縮が顕著で安全上問題がある。

【0015】上記のように成形した後、熱風循環炉で空気酸化処理して、さらに最終的に黒鉛化処理して人造黒鉛ブロックを得、これを粉砕、整粒して長径 a と短径 b の比 a/b が $1 \leq a/b \leq 3$ である略球状のカーボン材料を得る。黒鉛化の処理温度は $2000 \sim 2200^\circ\text{C}$ の半黒鉛化処理温度では、最終的に得られるカーボンの結晶性が低く、電池容量が小さくなる問題が生じる。この粉砕では、粗粉砕、中粉砕については、ジョークラッシャー、ハンマーミル、ローラーミルなどの衝撃力による粉砕方式を用いてよいが、最終の微粉砕工程で、このような粉砕法を用いると、 BET 比表面積が $8\text{m}^2/\text{g}$ 以下すなわち表面が平滑な材料が得られない。

【0016】電池製造時にペースト化するときに加えるバインダーの能力を有効に発現させ、更に流動性がよく、むらなく、均質にコーティングできるようにするため、粉砕の最終工程では、粒子同士を衝突させたり、粉砕機内部の側壁に添わせるような運動をしながら、粒子の角をこそぎ取っていく様なメカニズムを有する粉砕方式が好ましい。

【0017】具体的には、ボールミルやジェットミルのような方法や、更に低比表面積化するために、これらの粉砕を行った後、引き続いて、金属やセラミックのビーズ（粉砕用媒体）を含む、高周速攪拌機の中に投入して、短時間攪拌処理を行うことが挙げられる。但し、粉体銘柄により粉砕法がかわるので、上記の方法に限定するものではない。

【0018】上記のような製造工程で得られたカーボン材料は表面に微少な凹凸のない平滑なもので BET 比表面積が $8\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。負極材料はバインダー（例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン等）と練り合わせてペースト状にした後、極板（集電材）である銅箔に塗工するが、この際、比表面積が大きいと粉体が吸収してしまうバインダー量が多くなりコーティング性に難がでる。

【0019】また、バインダーを増量して流動性を調整

しても、今度は電極の電気抵抗が大きくなり、電池性能を低下させたりするので問題がある。また比表面積は電解液との反応性を考えたとき、大きいと、反応表面が大きくなりガス発生量などが増加し、安全性の点で好ましくないで極力小さい方が好ましい。

【0020】また材料の形状は略球状であり、粒子の長径と短径の比 a/b は、 $1 \leq a/b \leq 3$ であることが望ましいが、更に好ましくは $1 \leq a/b \leq 2$ 、もっと望ましくは $1 \leq a/b \leq 1.2$ である。 a/b が1に近ければ近いほど、球状に近くなり、充填性（嵩密度）も良くなり、ペースト化した後のコーティング性もよくなる。

【0021】

【発明の効果】

【0022】本発明によると球状に近い形状で、表面が平滑なカーボン材が得られ、リチウム電池用負極材に用いた場合、充填性にすぐれ、ペースト調製も容易で安定性状のものが得られ、きわめて好適である。また本発明のカーボン材料は大量の溶剤を使用したりすることなく、安価に得られるもので、この点でも産業上有用である。

【0023】

【実施例】

実施例1

熱膨張率が $2.3 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 、偏光顕微鏡下での観察における非晶質部分15%、N率45%の石炭系コークスを粗粉砕、中粉砕をジョークラッシャー及びローラミルにより行い平均粒子径 $10\mu\text{m}$ とした粉末100重量部と、軟化点と 110°C の光学的に等方性（非晶質）を示す石炭系バインダービッチ50重量部の割合で配合し、加熱しながらニーダーで混捏を行って、コークス粉末の周囲にバインダービッチを十分にコーティングした。

【0024】これを金型に仕込み、プレス成形機にて型込み成形を行って成形体を得た。この成形体を240時間かけて自己雰囲気下で形状が崩れないように、ゆっくり 1000°C まで昇温し、放冷後、黒鉛化炉に詰め換えて最終的に黒鉛化処理して人造黒鉛ブロックとした。この人造黒鉛ブロックをジョークラッシャー、ローラーミルにより粗粉砕、中粉砕を行い、 $100 \sim 300\mu\text{m}$ とした。これをさらに、ジェットミルにより平均粒子径 $12\mu\text{m}$ とし微粉化を行った。

【0025】次いでこの粉体を直径2mmφのアルミナビーズを有効容積の20%仕込んだヘンシェルミキサーに投入し、粉砕媒体のアルミナビーズと併せて全体の有効容積の50%を占めるようにした。これを1000rpmで30分間アルミナビーズと混合した状態で、攪拌処理を行った後、人造黒鉛粉体とアルミナビーズとを分別、乾式分級機によって整粒し、平均粒子径 $7\mu\text{m}$ の粉体を得た。

【0026】実施例2

Best Available Copy

熱膨張率が $5.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、偏光顕微鏡観察下での非晶質部20%、N率2%の石炭系コークス100重量部と軟化点250 $^\circ\text{C}$ のバインダーピッチを20重量部加え、播漬機に投入し、2時間メカノケミカル処理（機械的混合磨砕処理）を行った後、実施例1と同様な方法で成形して、熱風循環炉中で空気酸化処理し、最終的に黒鉛化処理をした後粉砕を行い、ジェットミルにより平均粒子径11 μm の粉体を得た。

【0027】実施例3

熱膨張率が $1.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、偏光顕微鏡観察下での非晶質部20%、N率50%の石炭系コークスを粉砕して平均粒子径3 μm とした粉体100重量部と軟化点125 $^\circ\text{C}$ の石炭系バインダーピッチ40重量部を配合し、メカノケミカル処理を行った後、ゴム型に投入し、冷間静水圧成形を行った他は、実施例1と同様な方法で処理し、最終的に平均粒子径25 μm の人造黒鉛粉体を得た。

【0028】

【比較例】

比較例1

実施例1における成形体の最終処理温度が2000 $^\circ\text{C}$ であることだけが異なる人造黒鉛粉体である平均粒子径8 μm の材料を得た。

【0029】比較例2

*

	処理条件		原料コークス特性			製品特性				
	黒鉛化温度 ($^\circ\text{C}$)	B \cdot (-)	熱膨張率 ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	N率 (%)	非晶質割合 (%)	平均粒子径 (μm)	粒度分布 D_{90}/D_{10} (-)	a/b (-)	BET法 比表面積 (m^2/g)	嵩比重 (-)
実施例1	3000	50	2.3	45	15	7	6.8	1.6	8.7	1.2
2	3000	20	5.8	2	10	11	6.6	1.3	3.8	1.3
3	3000	40	1.3	50	20	25	5.1	2.0	2.2	1.0
比較例1	2000	50	2.3	45	15	8	5.7	1.4	7.0	0.7
2	3000	50	0.6	80	25	10	7.6	8.0	21.5	0.7
3	3000	100	6.5	0	20	16	8.1	1.5	6.0	1.0
4	3000	-	1.3	0	20	6	67.0	10.0	9.2	0.6

B: コークス粉100重量部に対するバインダーピッチの重量部

本来は、炭素材料は、負極として用いるが、本試験では対極にリチウム金属を用いたために、Li金属を負極とし、炭素材料は正極として評価した。電極の製造は、調整された炭素材料90重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部にN-メチル-2-ピロリドン併せて三本※

* 熱膨張率が $0.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、偏光顕微鏡観察下での非晶質部25%、N率80%の石油系コークスを粉砕した平均粒子径10 μm の粉末100重量物と実施例1で用いたバインダーピッチ50重量部とを配合し混捏した後横押し成形によって成形体を得た他は、実施例1と同様な方法で熱処理、粉砕処理を行い平均粒子径10 μm の人造黒鉛粉末を得た。

【0030】比較例3

熱膨張率が $6.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、偏光顕微鏡観察下での非晶質部20%、N率0%の石炭系コークスを粉砕した平均粒子径5 μm の粉末100重量と実施例1で用いたバインダーピッチ100重量部とを配合、混捏した組成物を実施例1と同様な方法で処理して平均粒子16 μm の人造黒鉛粉末を得た。

【0031】比較例4

実施例3で用いたコークス塊を微粉砕せずにそのまま3000 $^\circ\text{C}$ で熱処理して人造黒鉛を得た。これを実施例1と同様な方法で微粉化し、平均粒子径6 μm の粉体を得た。

【0032】以上の実施例および比較例において調整された材料を負極材料に用いて、以下のようにして電池を作成して特性を表1のように評価した。

【表1】

※ロールにて練り、ペースト化し、これをコーターを用いて銅箔上に塗工し、乾燥させた。まずここまでの段階で、ペースト状物質の銅箔への塗工性について、外観検査、密着性を確認した。その結果を表2に示す。

【表2】

Best Available Copy

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ハンドリング性	良	良	良	良	悪	良	悪
塗膜の状態	良	良	良	良	悪	良	悪
銅箔との密着性	良	良	良	良	悪	良	悪

【0033】乾燥後、銅箔より剥離させ、 3 cm^2 の面積になるように円形に打ち抜き、SUS網と共に加圧成形して正極とした。対極としてLi金属を用いて電解液

として $1\text{ M LiCl}_4\text{ - EC/DEC}$ (体積比1:1) 10 【表3】

を用いて、二極式試験セルを構成して、定電流で充放電*

* サイクル試験を行った。測定条件は電圧範囲0~1.5 V、電流密度 0.1 A/cm^2 、温度 30°C である。試験結果を表3にまとめて示す。

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
容量 (mAh/g)	325	323	312	180	308	268	250
効率 (%)	92	93	92	80	80	85	88
50サイクル後の容量保持率 (%)	95	93	94	80	70	82	89

Best Available Copy